





NETSUKASOSEIFUNMATSUHIFUKU

Patent number: JP51082321
Publication date: 1976-07-19
Inventor: JOZEFU BIKUTAA KORESUKU; ORIBAA
UENDERU SUMISU
Applicant: UNION CARBIDE CORP
Classification:
- international: C08K5/15; C08L27/06; C09D3/74; C09D5/00;
C09D5/40
- european:
Application number: JP19750143042 19751203
Priority number(s): US19740529524 19741204

Also published :

 US3943082 (A)
 GB1479240 (A)
 FR2293466 (A)
 DE2554328 (A)

Abstract not available for JP51082321
Abstract of correspondent: **US3943082**

Powder coating compositions of copolymers of vinyl chloride and a glycidyl acrylyl compound containing crosslinker for the oxirane groups of the acrylyl compound and the epoxy resin and a minor amount of a plasticizing epoxy resin have been produced having improved flow properties.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



優先権主張
1974年12月4日
米国出願第529524号

①9 日本国特許庁

公開特許公報

昭和50年12月3日

特許庁長官 斉藤英雄殿

発明の名称 熱可逆性粉末被覆

発明者

住 所 米国ウエストバージニア州サウス・チャールストン、
モントロウズ・ドライブ810

氏 名 オリバー・ウエンデル・スミス (外1名)

特許出願人

住 所 米国ニューヨーク州10017、ニューヨーク市
パーク・アベニュー270

名 称 ユニオン・カーバイド・コーポレーション

代 表 者 エドワード・ジー・グリア

国 籍 米 国

50 143042

代 理 人

住 所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号
油脂工業会館3階 (電話 273-6436番)

氏 名 (6781) 弁理士 倉 内 基 弘
(外1名)

明 細 書

①特開昭 51-82321

④3公開日 昭51.(1976)7.19

②特願昭 50-143042

②2出願日 昭50.(1975)12.3

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

7202 48 7202 48
7438 48 6746 48
7144 48

⑤2日本分類

24(3)B822.1
25(1)C121.11
25(1)A221.33
24(3)C04
24(3)D22

⑤1 Int. Cl²

C09D 3/74
C09D 5/00
C08L 27/06
C08K 5/15//
C09D 5/40

3. 発明の詳細な説明

被覆業界はその原理において大きな変化を受け

体し、しかして一般には5ミル厚以上そしてしばしば100ミル厚程の均一な被覆を形成する。流動床被覆技術に必要とされる比較的大きい粒子寸法は、しばしば望まれる0.2~2又は3ミル厚の薄い被覆の形成を妨げる。かゝる薄い被覆を適用するための多くの他の試みがなされ、そしてごく最近の努力は、被覆しようとする接地した製品に粒子を静電被覆し、次いで加熱して粒子を融着して均一な被覆を形成することに向けられる。この方法は、付随した多くの利益例えば改質されたフィルム特性、揮発性溶媒の不在、水汚染問題の排除、材料の本質上100%の利用率、投資費用の減少、切換の容易さのために最近広く受け入れられてきた。

広い用途が見出された多くの粉末被覆のなかにはエポキシ重合体が包含される。しかしながら、これらのエポキシ物質は、屋外耐候性及び酸性環境において欠陥があることが知られている。従つて、これらの欠陥を有しない新規なエポキシ系粉末被覆組成物を得ることは興味があることである。

3

エポキシ樹脂可塑剤を含有するビニル樹脂粉末被覆では、エポキシ樹脂可塑剤を含有しない同じビ

ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂肪族シグリンジルエーテル、シグリンジルエステル、エポキシ化油並びに脂肪族及びシクロ脂肪族エポキシド単量体及びそれらの樹脂の如きエポキシ樹脂可塑剤又は硬化剤そして所望ならばポリカルボン酸又はポリオール、の如き架橋剤を混合した塩化ビニル、酢酸ビニル及びグリシジルアクリル化合物の1種以上の重合体の均質な混合物は、基材に粉末被覆を適用するのに用いられそして均質な熱硬化性フィルムに硬化させることのできる粉末被覆組成物に転化される。組成物は、好ましくは、速い硬化特性及び改質された仕上被覆特性を得るために触媒としてカルボン酸第一すずの如き第一すず塩を含有する。

本発明の粉末被覆組成物は、以下でより十分に記載するように、塩化ビニル重合体及びエポキシ樹脂可塑剤又は硬化剤を含有するものである。エポキシ樹脂可塑剤の存在は、表面外観の改質をもたらす。と云うのは、それは焼付操作間における粉末被覆の流れ特性を改質するからである。また、

4

エン、アクリルアミド、アクリロニトリル、アクリル酸、ジアルキルマレエート及びマレート第

リレート of どちらであつてもよい)、塩化ビニル／酢酸ビニル／塩化ビニリデン／グリシジルアクリリル、塩化ビニル／グリシジルアクリリル、塩化ビニル／アクリル酸エチル／グリシジルアクリリル、塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルエチルエーテル／グリシジルアクリリル、塩化ビニル／スチレン／グリシジルアクリリル、塩化ビニル／酢酸ビニル／スチレン／グリシジルアクリリル、塩化ビニル／酢酸ビニル／ブタジエン／グリシジルアクリリル、塩化ビニル／アクリロニトリル／グリシジルアクリリル、塩化ビニル／酢酸ビニル／アクリロニトリル／グリシジルアクリリル、塩化ビニル／酢酸ビニル／ジエチルマレエート／グリシジルアクリリル、塩化ビニル／酢酸ビニル／2-ヒドロキシエチルアクリレート／グリシジルアクリリル、塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルエチルケトン／グリシジルアクリリル、塩化ビニル／酢酸ビニル／アクリルアミド／グリシジルアクリル及び類似物を挙げることができる。しかし、上記は単なる例示するのであつて、限定するもので

7

3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、エポ

はない。

エポキシ樹脂可塑剤は、存在するビニル重合体の重量を基にして約 1 ~ 15 重量% 好ましくは 2 ~ 5 重量% の最少濃度で存在する。ビニル重合体と組合せて用いることのできるエポキシ樹脂可塑剤としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、シクロ脂肪族エポキシ単量体及び樹脂、脂肪族ジグリシジルエーテル、ジグリシジルエステル及びエポキシ化油を挙げることができる。最も望ましいエポキシ樹脂は、ポリオキシラン例えばビスフェノール A のジグリシジルエーテル及びその同族体並びにエポキシ化大豆油又はアマニ油である。また、フェノール、ポリオール又はカルボン酸を過剰の上記エポキシドと反応させることによつて製造した他のエポキシドオリゴマーも用いることができる。

エポキシ樹脂可塑剤は公知の化合物であつて、こゝで更に説明例示する必要がない限りのものである。好適なエポキシ樹脂可塑剤又は硬化剤の例としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-

8

ボン酸、ポリカルボン酸、ポリオール、ヒドロキシカルボン酸、酸含有重合体、酸でキャツピン

ましくは0.2～0.6モル当量の濃度で粉末被覆組成物中に存在する。

早い速度での最適な熱硬化フィルム被覆の製造に関係しない場合には触媒の存在は絶対的な必須要件ではないけれども、触媒の使用は、改善された特性を持つ熱硬化性フィルムをずっと早い速度で生成することが分つた。好ましい触媒は、アクリレート基が2～25個の炭素原子好ましくは8～20個の炭素原子を含有するところのアクリル酸第一すず化合物である。その例としては、酢酸第一すず、酪酸第一すず、ヒパル酸第一すず、オクタン酸第一すず、デカン酸第一すず、カブロン酸第一すず、ラウリン酸第一すず、パルミチン酸第一すず、ステアリン酸第一すず、アラキン酸第一すず、リグノセリン酸第一すず及び類似物を挙げることができる。また、他の公知触媒例えばウラニル塩、三弗化ほう素エーテラート、テトラアルキルアンモニウムハライド等のどれでも好適である。オキシラン基の反応に影響を及ぼすのに十分な触媒的量の触媒を用いることができる。これ

11

如き安定剤、ジオクチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジイソオクチルアセテ

特開 昭51-82321(4)

らの量は、当業者には周知である。触媒の不在下では、カルボン酸架橋剤の酸強度又はpKa値を用いて架橋速度を制御することができる。高い酸強度の架橋剤は早い反応速度をもたらす。pKa値が2よりも小さい極めて強い酸は、それらが生じる早い架橋速度及びその結果としての流れ特性の抑制の故に最も望ましくない。2～5のpKa値を持つ酸が好ましく、2.5～4.5のpKa値を有する酸が最も好ましい。

ビニル重合体、エポキシ樹脂可塑剤、架橋剤及び触媒のブレンドを調製するに当つては、被覆組成物中に一般に用いられる慣用添加剤のどれでも含ませることができる。その量及び性質は当業者には周知であつて、こゝで更に説明をする必要はない程である。二酸化チタン、カドミウムレッド、カーボンブラック、酸化鉄の如き着色剤、顔料又は染料、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、木粉の如き充填剤、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズメルカプチド、アルキル化フェノール及びビスフェノール、バリウム-カドミウム塩の

12

ある。粉末組成物は、寸法が好ましくは約1～約

噴霧乾燥は約50～150℃の温度で実施され、そして噴霧乾燥器の圧力は大気圧以下、大気圧又は大気圧以上であつてよい。特定の樹脂溶液に対する特定の温度及び圧力要件は、その成分、特に存在する溶媒に左右される。これらの因子は当業者に周知であつて、何等問題を提起しない。また、有機溶媒を用いるという事実にかんがみ、噴霧乾燥は不活性雰囲気下に実施されるのが好ましい。このプロセスでは、温度も圧力も厳密なものではない。噴霧乾燥後、蓄積された粉末は慣用手段によつて回収され、そしてこれは例えば流体エネルギーによる微粉砕、低温粉砕又は所望の他の公知操作によつて更に処理することができる。

本発明の粉末被覆は、従来の粉末被覆法のどれによつて用いられても薄く平滑な光沢のある被覆を生成することができる。かくして、それらは、流動床系で又は静電吹付系で用いることができる。製造された粉末被覆の細かい粒度によつて、それらは静電粉末吹付被覆法での使用に顕著に適するようになる。この後者の周知法では、粉末は静電

るガラス製水浴中に、被覆したパネルをそれらの長さの約3/4まで、約76.7°Fで45分間浸漬する。

吹付装置によつて基材に付着され、次いでそれは高められた温度で融着又は焼付けされて均一で平滑な光沢のある薄い被覆を生成し、そしてしばしば0.2ミル程の厚さが得られる。また、基材への粉末の重質適用又は多層被覆によつて厚い被覆も得ることができる。粉末粒子は自由流動性で、球形で、平滑な表面で且つ互いに粘着する傾向をほとんど有していないことが分つた。

本発明の粉末被覆組成物は、クレーターを本質上含まない平滑で均一な熱硬化性フィルムを生じる。これらは、架橋が起る前のオープン硬化サイクル間に適当な流れを可能にするために適当な溶化性を有する。また、それらは硬化後に基材に対して良好な付着性も有する。粉末被覆組成物は熱硬化性薄フィルムを生じることが分つたので、本発明の目的に対して用語「薄フィルム」は厚さが5ミル以下のフィルムを意味する。

粉末被覆は、次の操作によつて評価された。

ブラッシュポイント

脱イオンした二酸化炭素を含まない水を取容す

の素早い引張によつてテープを取除く。除かれた被覆の相対的量を観察し、そして基材上に残るク

覆の能力の相対的尺度を提供する。

操作において、 $\frac{1}{8}$ in マンドレル上で平らな被覆パネルをその被覆部を外側にしてU形に曲げる。次いで、曲げたパネルをガードナー・総合・ベンド・インパクト・テストのジョーに置き、そして曲げた部分をくさび形に押圧する30 in-lbの力でジョーを衝撃する。フィルム連続性は、被覆パネルのくさび形に曲げた部分を酸性硫酸銅溶液中に5分間入れることによつて評価される。溶液は、10 gの濃塩酸を含有する70 gの水中に20 gの硫酸銅五水和物を溶解させることによつて調製される。浸漬の間、被覆中の不連続部又はピンホールは硫酸銅溶液によつて浸透され、しかして、金属パネルの鉄との接触がもたらされ、その後の電解作用によつて接触点に付着した暗色の銅の形成がもたらされる。くさび形の曲げ部の鋭角から銅付着物がもはや観察されないところまで測定された距離が定められそしてmm単位で又は $\frac{1}{16}$ in増分で記録される(10倍率のガラスが使用される)。飲料容器に対して受入れできる被覆は、0

19

をアセトン2.754重量部で希釈し、そしてワーリングブレンダーで分散させて均質な溶液を作つ

～16/16 in (又は25 mm) 及びそれ以上の間で変動する「くさび形曲げ」評点を与える。

オープン硬化工程において、表面上の粉末粒子は融着しそしてオキシラン環は架橋剤と反応して重合体分子量が増大する。連続した加熱によつて追加的な更にの反応が引起こされ、そして最後に熱硬化性重合体フィルム被覆を得ることができる。

次の実施例は、本発明を更に例示するのに役立つものである。

例 1

約10,000の数平均分子量を有する80/10/10塩化ビニル/酢酸ビニル/グリシジルメタクリレート三元重合体280重量部、架橋剤としてのアジピン酸8.4重量部、触媒としてのステアリン酸第一ナズ0.56重量部、流れ制御添加剤としての(75/25)2-エチルヘキシルアクリレート/エチルアクリレート共重合体0.3重量部、ジブチルナズメルカプチド28重量部及びエポキシ樹脂可塑剤としての約400の分子量を有するビスフェノールAのジグリシジルエーテル14重量部

20

アジピン酸

8.4部

ステアリン酸第一ナズ

0.56部

例 3 ~ 8

次の処方に従つて 82.6 / 8.0 / 9.4 塩化ビニル / 酢酸ビニル / グリシジルメタクリレート三元重合体 (Mn = 10,500) を用いて組成物を調製した。

23

溶液を布フィルターで濾過し、例 1 に記載の如くして噴霧乾燥しそして流体エネルギーミルに二

例	3	4	5	6	7	8
三元重合体	300	280	270	250	240	240
アジピン酸	6	8.4	8.1	7.5	9.6	9.6
ステアリン酸第一ナズ	0.6	0.56	0.54	0.5	0.48	0.48
エポキシド A	--	1.12	--	--	--	--
エポキシド B	--	--	2.7	--	4.8	4.8
エポキシド C	--	--	--	4.5	--	--
シメル 300	--	--	--	--	--	2.4
流れ添加剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
アセトン	2208	2162	2201	2183	2146	2162
イソプロパノール	552	540	551	545	538	542

エポキシド A - ビスフェノール A のジグリシジルエーテル
 エポキシド B - 約 1000 の平均分子量を有するポリ (ビスフェノール A のジグリシジルエーテル)
 エポキシド C - 約 2000 の平均分子量を有するポリ (ビスフェノール A のジグリシジルエーテル)
 シメル (Cymel) 300 - ヘキサメチルメラミン
 ※ 75 / 25 2-エチルヘキシルアクリレート / エチルアクリレート共重合体

24

添附書類の目録

(1) 明細書

1 通